DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 33, No. 6, 1989
Printed in the Republic of Korea

Ni(II)-N_4 착이온의 낮은 스핀상태(D_{4h})와 높은 스핀상태(O_h)간의 평형(N_4 : 2,12-dimethyl-3,7,11, 17-tetraazabicyclo-11,3,1 -heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaene)

朴裕哲†·卞鍾徹*·劉萬守
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1989. 6. 22 접수)

Equilibria between Low-spin State (D_{4h}) and High-spin State (O_h) of the Ni(II)-N_4 Complex Ion (N_4: 2, 12-dimethyl-3, 7, 11, 17-tetraazabicyclo-11, 3, 1-heptadeca-1(17), 2, 11, 13, 15-pentaene)

Yu-Chul Park†, Jong-Chul Byun*, and Mahn-Su Yu
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received July 22, 1989)

요 약. 물, 아세토니트릴, 아세톤 및 니트로메탄에서 Ni(II)-tetraamine 착물(tetraamine=2, 12-dimethyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo-11,3,1-heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaene)의 화학평형을 분광광도법을 이용하여 각각 관찰하였다. Ni(II)-tetraamine 착이온의 낮은 스핀(D_{4h}) 구조와 높은 스핀(O_h) 구조간의 평형이 물, 아세토니트릴, 아세톤 용액에서는 나타났지만 니트로메탄 용액에서 나타나지 않았다. 이 평형상수와 반응엔탈피 및 반응엔트로피는 착물의 전자스펙트럼에 대한 온도의 영향을 분석하므로써 결정하였다. O_h 구조인 triplet 화학종의 형성은 발열과정으로 나타났었다. D_{4h}와 O_h간의 평형에 대한 용매와 전해질의 영향은 용매의 유전상수와 반응엔트로피로 설명할 수 있었다.

ABSTRACT. The chemical equilibria of Ni(II)-tetraamine (tetraamine=2, 12-dimethyl-3, 7, 11, 17-tetraazabicyclo-11, 3, 1-heptadeca-1(17), 2, 11, 13, 15-pentaene) complex ion in water, acetonitrile, acetone and nitromethane were investigated using spectrophotometric method, respectively. The equilibria between low-spin (D_{4h} and high-spin (O_h) structures of Ni-tetraamine complex ion were presented in water, acetonitrile and acetone, but not in nitromethane. The eqilibrium constants, the reaction enthalpies and the reaction entropies were determined from analysis of the temperature dependence of the electronic spectra. The formation of the triplet species (O_h) was found to be exothermic. The solvent and electrolyte effects on the equilibrium constants could be explained by the dielectric constants of solvents and the reaction entropies.

서 론

고리형 tetraamine을 리간드로 한 전이금속 착이온의 대부분은 평면성이거나 평면에 가까운 사각피라밋 구조를 가진다. 그래서 이 착이온들은 축방향에 1-2개의 리간드가 결합할 수 있다. 이에 따라 이들 착이온과 중성 리간드 혹은 음이온성 리간드 사이의 축방향 배위결합성에 관한 연구가 많이 보고되어 있다[1~8]. 평면장과 축방향 리간드장의 상대적 세기는 5배위나 6배위 착물의 안정도에 큰 영향을 미친다. 착이온의 이러한 결합성 때문에 배위능이 강한 극성 용매에서 용매분자가 배위한

*제주대학교 화학과

착이온의 형성도 가능하게 한다. 그러나 용매분자가 배위능력이 없는 비극성이라면 용액내에는 tetraamine의 사각평면 착이온만 존재한다. tetraamine의 사각평면 금속이온은 수용액에서 H_2O의 강한 결합성 때문에 사각평면 금속착이온에 H_2O가 배위한 화합물을 생성한다. 생성된 이 화합물과 사각평면 착이온은 서로 평형을 이룰 수 있어 이에 대한 연구가 많이 수행되고 있다[9~15]. 그러나 비수용액에서의 이러한 평형관계의 연구는 거의 찾아볼 수 없으며, 더욱이 이들 평형에 대한 전해질의 영향에 대한 연구는 많은 관심을 모으고 있다.

고리형 tetraamine 리간드중에 Karn과 Busch에 의해 처음 합성된[16,17] 2,12-dimethyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo[11,3,1] heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaene(CR)과 Ni(II) 간의 착이온 $NiCR^{2+}$은 축방향이 열려진 반자성체로 다른 리간드와의 화학결합관계를 연구하는데 모델 화합물로 이용할 수 있다. 이 외에 최근에 와서 거대고리 착물의 결정학적 특성이나[18] 촉매제의 기능 연구에[19] 까지 CR 리간드를 이용하고 있다.

본 연구는 물, 니트로메탄, 아세토니트릴 및 아세톤에서 $NiCR^{2+}$ 착물의 흡수스펙트럼의 변화를 관찰하였고, 이를 이용하여 사각평면구조인 $NiCR^{2+}$ 착이온과 용매분자 사이에 형성된 유사팔면체 구조간의 평형관계를 분광광도법으로 고찰하였다. 아세토니트릴과 아세톤에서 이들 착이온 D_{4h}와 O_h간의 평형에 미치는 온도의 영향으로부터 열역학적 파라미터, 즉 반응엔탈피와 반응엔트로피를 측정하였다. 이 열역학적 파라미터에 대한 전해질의 영향도 함께 관찰하였다.

실 험

착물의 합성 및 측정용액 제조. 2,12-dimethyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo[11,3,1]-heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaenenickel(II) perchlorate ($NiCR(ClO_4)_2$)의 합성은 이미 문헌에 보고된 바와 같이[16,17] nickel(II) chloridehexahydrate 수용액에 지방족 아민인 3, 3′-diaminodipropylamine과 케톤류인 2,6-diacetylpyridine을 첨가하여 합성했다. 이 축합반응식을 보면 다음과 같다.

$$NiCl_2\cdot 6H_2O + 2,6-(CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-)C_5H_3N + NH_2(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2 \rightarrow 8H_2O + [Ni(Me_2bicyclo[14]pentaeneN_4)(H_2O)_2](ClO_4)_2 \xrightarrow[\text{vaccum}]{P_4O_{10}} [Ni(Me_2bicyclo[14]pentaeneN_4)](ClO_4)_2$$

합성한 $NiCR(ClO_4)_2$은 따뜻한 증류수(60℃)에서 재결정하였으며, 무수 에틸알코올과 무수 에틸에테르로 차례로 씻어 붉은 벽돌색을 띄는 침상구조의 착물을 얻을 수 있었다. 착물의 확인은 분광학적 데이터를 문헌치[16,17]($\lambda_{max}=398$ nm, $\nu_{N-H}=3195\ cm^{-1}$, $\nu_{N=C}=1578\ cm^{-1}$)와 비교하여 확인하였다. 기타시약, $NiCl_2\cdot 6H_2O$, $HClO_4$, C_2H_5OH, $(CH_3CH_2)_2O$, CH_3CN, 2, 6-diacetylpyridine, 3,3′-diamino-propylamine, acetone 등은 일급 또는 특급시약을 사용하였다.

$NiCR^{2+}$의 전자흡수 스펙트럼이나 평형관계 실험에서 $NiCR^{2+}$의 농도는 물과 아세토니트릴에서 $2\times10^{-3}\ M$로, 아세톤에서는 $8\times10^{-3}\ M$로 일정하게 하였다. 각 측정용액의 이온강도는 $NaClO_4$로 조절하였고, $NaClO_4$의 농도 1.0 M 범위에서 반응(1)에 대한 전해질 농도의 영향을 관찰하였다. 또 $NiCR^{2+}$ 착이온과 $NaClO_4$는 stock 용액을 제조하여 필요한 농도만큼 묽혀서 사용하였다.

평형상수의 측정. $NiCR^{2+}$ 착이온과 용매분자와의 평형은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[NiCR]^{2+} + 2S = [NiCR(S)_2]^{2+} \qquad (1)$$

위 반응식의 평형상수는 분광광도법을 이용하여 측정하였으며, 이 때 사용한 기기는 DU-Beckmann Model-25와 UV-210 A-Shimazu spectrophotometer 이었다.

반응(1)의 K에 대한 온도의 영향은 아세토니트릴 용액에서는 10, 15, 20, 25, 30℃에서 그리고 끓는점이 낮은 아세톤에서는 10, 15, 20, 25℃로 변화시키면서 관찰하였다. 상압에서 흡광도의 측정은 10 mm 석영셀을 이용하였고, 이들 셀의 항온은 동판으로 제작한 자켓을 셀 주위에 부착하고 이를 Landa Thermostat Model T-2와 연결시킨 다음 물을 순환시키면서 조절하였다.

평형에 미치는 온도, 용매의 성질 및 전해질 효

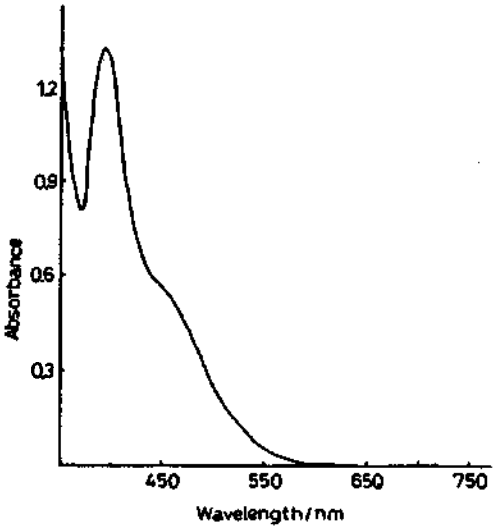

Fig. 1. Absorption spectra of $[NiCR](ClO_4)_2$ (1×10^{-3} mol dm^{-3}) in nitromethane at 25 °C.

과 등을 고찰하는데 필요한 분광학적 자료는 사각평면 착이온, $NiCR^{2+}$의 광흡수 파장인 398 nm에서 얻었다.

결과 및 고찰

$NiCR(ClO_4)_2$의 스펙트럼에 대한 용매의 영향

니트로메탄은 배위능(DN=2.7)이[20] 거의 없는 용매로 알려져 있다. 따라서 $NiCR^{2+}$의 니트로메탄 용액에서는 용매분자와 $NiCR^{2+}$ 착이온간의 상호작용을 무시할 수 있으므로 사각평면구조의 $NiCR^{2+}$ 착이온의 특성 흡수스펙트럼만 얻을 수 있다. *Fig.* 1에서 알 수 있듯이 $NiCR^{2+}$을 포함한 니트로메탄 용액의 흡수스펙트럼은 398 nm에서 강한 흡수를 나타내었고($\varepsilon=1320\,mol^{-1}\,dm^3\,cm^{-1}$), 450 nm 부근에서는 넓은 흡수띠를 나타내었다. 398 nm에서 몰흡광계수가 상당히 크므로 이 파장에서는 $NiCR^{2+}$ 이온의 charge transfer가 일어난다고 보아야 하며, 450 nm 부근의 흡수는 $NiCR^{2+}$ 이온의 *d-d* 전이($^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{2g}$)와 charge transfer가 겹쳐서 나타나는 현상이라 할 수 있다.

만약에 $NiCR^{2+}$ 이온이 니트로메탄에서 반응(1)과 같은 평형을 이루고 있다면 *Fig.* 1의 전자흡수 스펙트럼은 온도의 강한 영향을 받아야 한다. 그

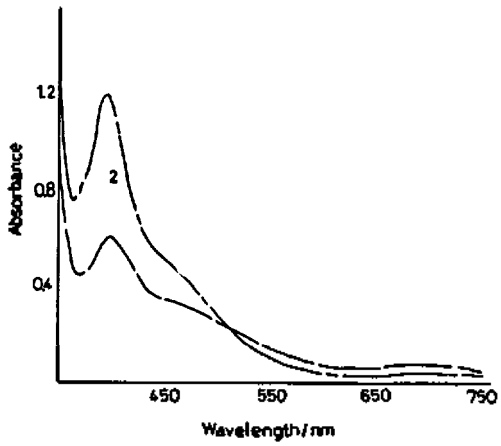

Fig. 2. Absorption spectra of $[NiCR](ClO_4)_2$ (2×10^{-3} mol dm^{-3}) in acetonitrile(1) and water(2) at 20 °C and 1.0*M* $NaClO_4$.

러나 *Fig.* 1의 전자흡수 스펙트럼이 온도(25-40 °C)의 영향을 전혀 받지 않았으며, 이 결과로 보아 니트로메탄에서 $NiCR^{2+}$ 이온은 한 가지 화학종, 즉 사각평면인 $NiCR^{2+}$ 이온으로만 존재한다는 것을 예상할 수 있다. 니트로메탄에 비해 배위능이 훨씬 강한 물, 아세토니트릴 및 아세톤에서 $NiCR^{2+}$ 용액의 흡수스펙트럼은 예상한데로 니트로메탄에서의 그것과 완전히 다른 모양을 나타내었다. *Fig.* 1-2의 흡수스펙트럼을 보면 니트로메탄 용액에서도 나타났던 398 nm와 450 nm 부근의 최대 흡수띠는 물, 아세토니트릴 용액에서도 역시 관찰되었다. 그러나 물, 아세토니트릴 용액에서는 각 용액에서 흡수강도의 차이는 있지만, 니트로메탄 용액에서 전혀 관찰할 수 없었던 흡수띠가 720 nm 부근에서 나타났다. 720 nm에서의 흡수는 $NiCR^{2+}$ 이온과 용매분자(*S*)간의 상호작용에서 오는 결과로 보면 물, 아세토니트릴에서는 사각평면 착이온, $NiCR^{2+}$ 이외에 유사팔면체 착이온, $NiCRS_2^{2+}$도 포함되어 이들간의 평형반응식(1)을 예상할 수 있다. 반응(1)에서 $n=2$로 가정한 것은 다음에 기술되는 바와 같이 평형상수 K를 결정하는 과정에서 증명할 수 있다. 이에 따라 720 nm에서 흡수띠는 그 강도($\varepsilon\leq20\,mol^{-1}\,dm^3\,cm^{-1}$)로 보아 $NiCRS_2^{2+}$ 착이온의 *d-d* 전이 스펙트럼으로 볼 수 있다. 일반적으로 $Ni(II)N_4X_2$ 착물에서 $^3B_{1g}\rightarrow{}^3E_g$는 8,000−10,000 cm^{-1}, $^3B_{2g}$

$\rightarrow {}^3B_{1g}$는 13,000−15,000 cm^{-1}에서 d-d 스펙트럼이 나타나므로[21,22], $NiCRS_2^{2+}$ 착이온의 720 nm에서 흡수띠는 ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$ 전자전이에 해당한다고 할 수 있다.

물, 아세토니트릴, 아세톤에서 측정한 전자흡수 스펙트럼의 특성은 사각평면종, $NiCR^{2+}$의 특성파장인 398 nm 부근에서 흡수의 강도는 아세톤, 물, 아세토니트릴 순서로 감소하였으며, 유사팔면체, $NiCRS_2^{2+}$의 특성파장인 720 nm 부근의 흡수는 아세토니트릴, 물, 아세톤의 순서로 감소하였다. 이 현상은 $NiCR^{2+}$에 대한 아세토니트릴의 결합력이 다른 두 용매분자 보다 강하기 때문에 나타나는 결과이므로, 반응(1)의 평형상수는 아세토니트릴 용액에서 가장 클 것으로 기대된다.

극성용매에서 $NiCR^{2+}$ 착이온의 화학평형

$NiCR^{2+}$ 착이온과 용매간의 평형반응식, (1)에서 평형상수, K는 (2)식으로 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{[\mathrm{Ni}]_H}{[\mathrm{Ni}]_L} = \frac{[\mathrm{triplet}]}{[\mathrm{singlet}]} \tag{2}$$

여기서 노란색의 $NiCR^{2+}$는 사각형구조로 스핀상태는 singlet이며 용매분자, S(물, 아세토니트릴, 아세톤)가 결합된 $NiCRS_2^{2+}$는 푸른색의 유사팔면체구조로, 스핀상태는 triplet로 각각 알려져 있다[13].

주어진 조건에서 겉보기 흡광계수를 ε_{obs}, singlet종의 흡광계수를 ε_s, triplet종의 흡광계수를 ε_t라 하면 (2)식의 평형상수, K는 (3)식으로 표현할 수 있다.

$$K = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{obs}}{\varepsilon_{obs} - \varepsilon_s} \tag{3}$$

사각평면종의 특성파장(λ=398 nm)에서 유사팔면체종의 흡광계수는 무시할 수 있으므로 (3)식은 (4)식으로 된다.

$$K = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{obs}}{\varepsilon_{obs}} \tag{4}$$

물, 아세토니트릴, 아세톤에서 (4)식의 평형상수, K는 파장을 사각평면종의 특성파장 398 nm에 고정시켜 놓고 온도를 변화시키면서 각 전해질의 농도에 따라 (4)식에 의해 측정하였다. 또한 반응엔탈피(ΔH) 및 반응엔트로피(ΔS)는 (5)식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{obs}}{\varepsilon_{obs}}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{5}$$

평형에 미치는 전해질의 영향. 전해질은 1:1 전해질인 $NaClO_4$를 사용하였다. 물과 아세토니트릴 용액에서는 전해질의 농도를 1 M까지, 그리고 아세톤 용액에서는 0.4 M까지 변화시키면서 평형에 미치는 전해질의 영향을 각각 조사하였다. *Fig.* 3~5은 물, 아세토니트릴, 아세톤 용액에서 전해질의 농도를 변화시키면서 얻은 전자흡수 스펙트럼을 각각 나타낸다. *Fig.* 3~5에 나타난 바와 같이 전해질의 농도가 증가할수록 398 nm의 흡광도는 증가하였고, 720 nm 부근의 흡광도는 감소하면서 620 nm에서 등흡광점을 나타내었다. 398 nm와 720 nm의 최대 흡수띠는 $NiCR^{2+}$와

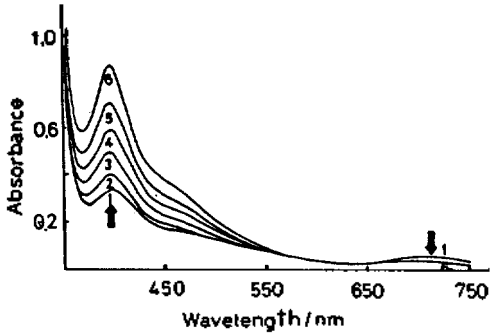

Fig. 3. Absorption spectra of $[NiCR](ClO_4)_2$ (2×10^{-3} mol dm^{-3}) in water at various concentrations of $NaClO_4$ and 25 °C.

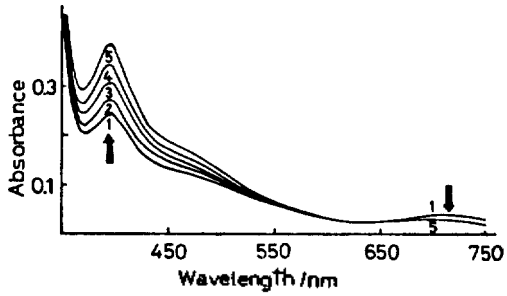

Fig. 4. Absorption spectra of $[NiCR](ClO_4)_2$ (2×10^{-3} mol dm^{-3}) in acetonitrile at various concentrations of $NaClO_4$ and 25 °C.

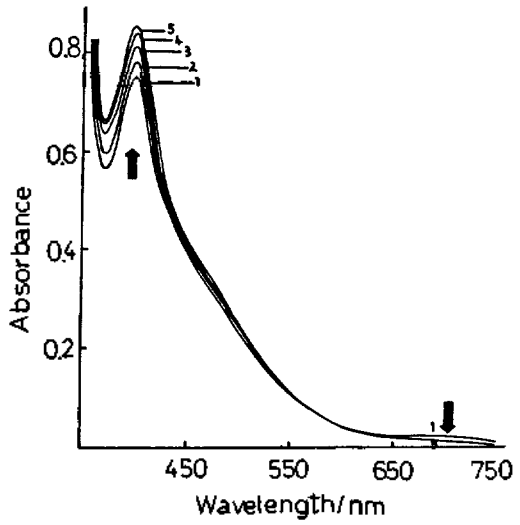

Fig. 5. Absorption spectra of $[NiCR](ClO_4)_2$ (8×10^{-4} mol dm^{-3}) in acetone at various concentrations of $NaClO_4$ and 25 °C.

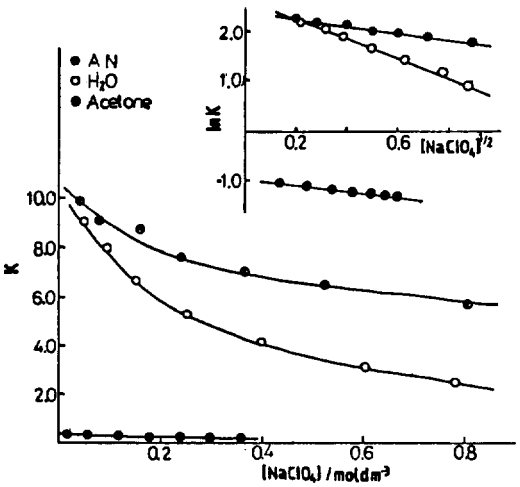

Fig. 6. Electrolyte dependency of equilibrium constants (K) for reaction(1) in acetonitrile, water and acetone at 20 °C.

$NiCRS_2^{2+}$ 착이온의 특성흡수띠를 각각 나타내므로, *Fig.* 3~5에서 전해질의 농도가 증가할수록 유사팔면체, $NiCRS_2^{2+}$의 생성이 어려움을 알 수 있다.

각 용액에서 전해질 농도에 따른 평형상수값들은 *Table* 1~3에 각각 수록하였는데 전해질 농도가 증가할수록 평형상수는 감소하였다. *Fig.* 6은

Table 1. Electrolyte effect on equilibrium constants of reaction(1) in water at 20 °C. $[NiCR](ClO_4)_2$: 2×10^{-3} mol dm^{-3}

$[NaClO_4]$, M	0.05	0.10	0.15	0.25	0.40	0.60	0.78
K	9.31	7.95	6.61	5.23	4.09	3.15	2.27

Table 2. Electrolyte and temperature effects on equilibrium constants in acetonitrile. $[NiCR](ClO_4)_2$: 2×10^{-3} mol dm^{-3}

$[NaClO_4]$/M	T/K				
	283	288	293	298	303
0.04	11.94	10.68	9.86	8.93	8.17
0.08	11.17	10.23	9.15	8.30	7.57
0.16	10.63	9.51	8.85	7.86	7.02
0.24	9.00	8.33	7.63	7.12	6.65
0.36	8.46	8.10	7.15	6.63	6.12
0.52	7.71	7.21	6.59	5.93	5.55
0.80	6.88	6.35	5.80	5.30	4.89

Table 3. Electrolyte and temperature effects on equilibrium constants in acetone. $[NiCR](ClO_4)_2$: 8×10^{-4} mol dm^{-3}

$[NaClO_4]$/M	T/K			
	283	288	293	298
0.02	0.42	0.38	0.35	0.33
0.06	0.39	0.36	0.33	0.31
0.12	0.38	0.34	0.31	0.29
0.18	0.35	0.32	0.29	0.27
0.24	0.35	0.32	0.29	0.26
0.30	0.34	0.31	0.28	0.26
0.36	0.33	0.30	0.28	0.25

Table 1~3에 수록된 각 용액에서의 평형상수를 전해질 농도에 따라 도시한 것이다. 전해질의 농도가 낮을수록 평형상수에 대한 전해질 농도의 효과는 더 크게 나타났지만 평형상수와 전해질 농도는 $\ln K = k[NaClO_4]^{1/2}$의 관계로 서로 반비례하였다. 이러한 관계는 전해질의 농도가 증가할수록 $NiCR^{2+}$ 착이온과 전해질, 용매와 전해질 사이의 인력이 증가하여 $NiCR^{2+}$ 착이온과 용매와의 인력이 상대적으로 약화되기 때문이라 할 수 있다.

이러한 실험결과를 이용하면 binding force가 강한 용매에서는 전해질의 농도, 즉 이온강도를

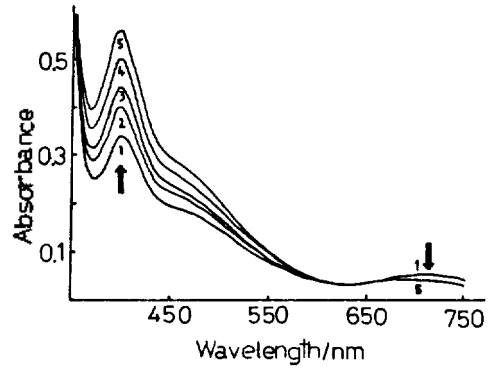

Fig. 7. Temperature effects on absorption spectrum of $[NiCR](ClO_4)_2$ (2×10^{-3} mol dm^{-3}) in acetonitrile at 1.2*M* $NaClO_4$. 1: 283, 2: 288, 3: 293, 4: 298, 5: 303 °K.

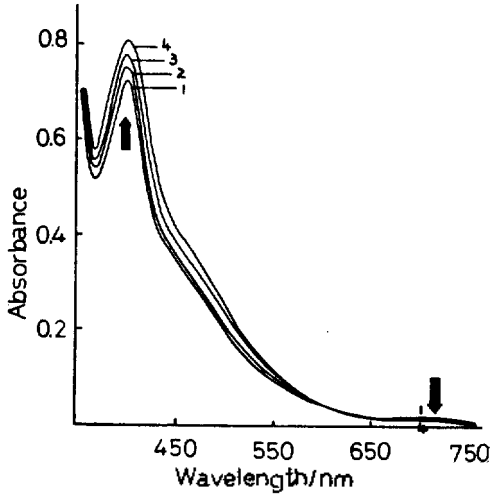

Fig. 8. Temperature effects on absorption spectrum of $[NiCR](ClO_4)_2$ (8×10^{-4} mol dm^{-3}) in acetone at 0.12*M* $NaClO_4$. 1: 283, 2: 288, 3: 293 and 4: 298 °K.

적절히 조절할 때 순수한 사각평면종의 흡수스펙트럼만 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 또 *Fig.* 6에서 알 수 있듯이 반응(1)의 평형상수에 대한 전해질의 농도영향은 아세톤에 비하여 아세토니트릴에서 더 강하게 나타났다. 용매의 특성인 donor number(아세톤 : 17, 물 : 18, 아세토니트릴 : 14.1)와 유전상수(아세톤 : 20.7, 물 : 82, 아세토니트릴 : 36)값을 비교할 때 $NiCR^{2+}$ 착이온과 용매분자(*S*)간의 결합성은 정전인력에 크게 의존하는 것으로 생각된다. 이것으로 각 용매에서 전해질의 농도 증가에 따라 평형상수의 전반적인 감소현상

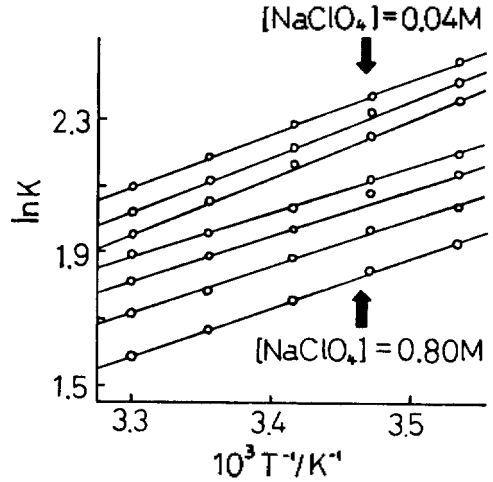

Fig. 9. Plots of lnK against T^{-1} for $[NiCR](ClO_4)_2$ acetonitrile system at various ionic strength.

도 아울러 설명할 수 있다.

평형에 미치는 온도영향. 반응(1)의 평형에 대한 온도영향은 사각평면구조, $NiCR^{2+}$ 착이온의 흡수파장인 398 nm에서 온도(10-30℃)에 따른 흡광도의 변화로부터 고찰하였다. $NiCR^{2+}$ 착이온을 포함한 0.1*M* $NaClO_4$ 용액에서 온도를 변화시키면서 얻은 전자흡수 스펙트럼을 *Fig.* 7과 8에 나타내었다. 이 흡수스펙트럼을 보면 640 nm 부근에서 등흡광점을 나타내고 온도증가에 따라 $NiCR^{2+}$ 착이온의 흡광도($\lambda=398$ nm)는 증가하였지만 $NiCRS_2^{2+}$ 착이온의 흡광도($\lambda=720$ nm)는 감소하였다. *Fig.* 9, 10을 보면 아세토니트릴, 아세톤 용액에서 평형상수와 온도관계는 전해질의 농도에 관계없이 모두 (5)식을 잘 만족하고 있다. 측정한 *K*가 정확하지 않다면 $\ln K_{vs}T^{-1}$에서 *Fig.* 9, 10과 같은 선형관계를 얻을 수 없으므로 사각평면종의 특성파장, 398 nm에서 유사팔면체종의 흡광계수를 무시하고 얻은 *Table* 1~3의 *K*는 정확한 값이라 할 수 있다.

한편 각 용액에서 구한 반응엔탈피와 반응엔트로피는 전해질의 농도에 따라 거의 비슷하였으므로 *Table* 4에는 평균치를 수록하였다. 반응엔탈피가 음의 값을 갖는 것은 $NiCR^{2+}$ 착이온에 용매분자가 결합할 때 발생하는 열량이 결합과정에서 Ni-N 결합길이가 늘어날 때 흡수하는 열량에 비

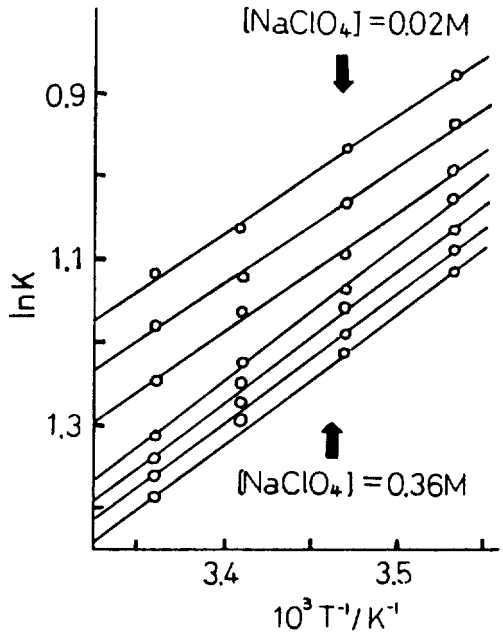

Fig. 10. Plots of lnK against T^{-1} for $[NiCR](ClO_4)_2$ acetone system at vatious ionic strength.

Table 4. Average values of thermodynamic parameters, H_{av} and S_{av} for reaction(1)

solvent	$(CH_3)_2CN$	$(CH_3)_2CO$
H_{av}/ 10^4Jmol^{-1}	1.26	1.32
S_{av}/ JK^{-1}mol	25.01	54.90

하여 크기 때문이라 할 수 있다. *Table* 4에 수록된 엔탈피변화(ΔH)의 크기는 아세톤, 아세토니트릴 용액에서 거의 비슷하므로 두 용매에서 K값의 변화는 엔트로피 변화, ΔS의 차이로 설명할 수 있다. 한편 각 전해질의 농도에서 구한 반응엔트로피(ΔS)에 대한 반응엔탈피(ΔH)의 변화를 도시하여 isothermodynamic temperature(T_{iso})를 결정하였다. 여기서 얻은 T_{iso}는 약 10℃ 이었으므로, 반응(1)의 평형에 대한 전해질의 영향도 용매의 영향과 마찬가지로 엔트로피의 변화 때문이라 할 수 있다.

본 연구는 문교부 기초과학육성 연구비(1988)와 경북대 학술진흥재단에 의하여 지원되었음.

인 용 문 헌

1. R. R. Gagne, J. L. Allison, and D. M. Ingle, *Inorg. Chem.*, **18**, 2767 (1979).
2. K. Mochizuki, T. Ito, and M. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 543 (1980).
3. N. K. Kidahl, J. J. Lewis, and G. Antonopoulos, *Inorg. Chem.*, **20**, 3952 (1981).
4. D. T. Richens, I. K. Adzamli, P. Leupin, and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **23**, 3065 (1984).
5. Ch. Lee and Ch. Chung, *Inorg. Chem.*, **23**, 4162 (1984).
6. E. J. Billo, *Inorg. Chem.*, **23**, 2223 (1984).
7. J. G. Johns, G. A. Tondreau, J. O. Edwards, and D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.*, **24**, 296 (1985).
8. J. L. Cornillon, J E. Anderson, and K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **25**, 99 (1986).
9. L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.*, **16**, 2667 (1977).
10. C. Poon and S. Liao, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1180 (1978).
11. L. Sabatini and L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.*, **18**, 438 (1979)
12. L. Fabbrizzi, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1857 (1979).
13. K. Mochizuki, M. Fujimoto, H. Ito, and T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2535 (1980).
14. J. K. Beattie, M. T. Kelso, W. E. Moody, and P. A. Tregloan, *Inorg. Chem.*, **24**, 415 (1985).
15. Y. Park and J. Byun, *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 168 (1987).
16. J. L. Karn and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **8**, 1149 (196[illegible]).
17. A. M. Tait and D. H. Busch, *Inorg. Synth.*, **18**, 17 (1978).
18. A. J. Blake, T. I. Hyde, and M. Schroder, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1165 (1988).
19. P.R. Norman, *Inorg. Chim. Acta*, **130**, 1 (1987).
20. J. E. Huheey, "*Inorganic Chemistry*", 3rd., Harper and Row. New York, p.340 (1983)..
21. R. G. Swisher, J. P. Dayhuff, K. J. Stuehr, and E. L. Blinn, *Inorg. Chem.*, **19**, 1336 (1980).
22. A. B. P. Lever, "*Inorganic Electronic Spectroscopy*", Elsevier, New York, p.511 (1984).